

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-267618

(43)Date of publication of application : 17.10.1995

(51)Int.Cl.

C01B 31/02

(21)Application number : 06-076599

(71)Applicant : MITSUBISHI CHEM CORP

(22)Date of filing : 23.03.1994

(72)Inventor : YOSHIE KENICHI

KASUYA SHIGEAKI

(54) NOVEL CARBON FINE PARTICLES

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide novel carbon fine particles having a true specific gravity of 1.0-1.7g/cc measured according to the liquid phase substitution method and fine pores with almost no graphite structure.

CONSTITUTION: The carbon particles are characterized by that their arithmetic average particle size is 30 to 500nm based on the projected particle image under a transmission electron microscope, their true specific gravity is 1.0 to 1.7 according to the liquid phase substitution method, their specific surface area by the nitrogen adsorption method is 200 to 2,000m²/g and the X-ray diffraction pattern has a peak with 10 to 25° 2θ in the meridian plane interval.

* NOTICES *

JP0 and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] A carbon particle, wherein an arithmetic mean diameter of projection particles observed with a transmission electron microscope is 30 nm to 500 nm, and a value of true specific gravity by a liquid displacement method is 1.7g/cc from 1.0 and specific surface area measured by a nitrogen absorption method is $2000\text{m}^2/\text{g}$ from 200.

[Claim 2] A carbon particle which is a carbon particle of claim 1 and is characterized by a lattice spacing d value having a peak which is 10 to 25Å in an X diffraction pattern.

[Claim 3] A carbon particle to which it is a carbon particle of claim 2, and peak intensity of end-to-end dimension (002) d_{002} of black lead defined by X diffraction is characterized by being below peak intensity to which a lattice spacing d value appears in 25Å from 10.

[Claim 4] A carbon particle, wherein it is a carbon particle of claim 3 and fine-pores capacity of 10Å or less is not less than 10% of 70% or less with a fine-pores capacity of 300Å or less.

[Translation done.]

* NOTICES *

JP0 and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application]This invention relates to a new carbon particle. It is related with the suitable new carbon particle for broad uses, such as a rechargeable battery, an electric double layer type capacitor, catalyst support, gas adsorption material, a chromatography separating medium, a decolorant, deodorization material, addition-of-conductivity material, a coloring matter, a reinforcing member, and a reducing material for ceramic manufacture, which hardly has black lead structure in more detail.

[0002]

[Description of the Prior Art]The carbon black which controls industrially the soot of a combustion flame and this which are generated from the gaseous phase as a carbon particle, and is produced, And there are a thing which ground the corks etc. which are produced by heat-treating coal, heavy oil, etc. by the bottom reducing atmosphere of an elevated temperature or powdered active carbon, meso carbon micro beads further produced by carrying out the heating carbonization of the pitch mesophase of the liquid phase, etc.

[0003]These most are generated at 3800K or less temperature called sublimation point of black lead, and have black lead structure, i.e., the condensation six membered ring structure of the existing number of rings of a grade, to some extent. This is a process in which the raw material is heated, and condensation six membered ring structure grows, what is called polycyclic aromatic is formed by dehydration and deoxidization as a precursor, and it is considered to be because for a reaction to progress in the direction which generates black lead which is a stable phase.

[0004]By evaporating carbon and on the other hand, re-depositing it under 3800K or more elevated temperatures, Generating, spherical-shell-shape carbon clusters, i.e., fullerene, such as C₆₀, It became whether to be Toshiaki Kon et al. (Kratschmer, W., Lamb, L.D.,

Fostiropoulos, K., and Huffman, D.R.; Nature, 347,354-358 (1990)). That is, it is made to discharge under the rare gas atmosphere of about 100 torr by using graphite rods as an electrode, black lead is evaporated, and fullerene exists in the soot generated at this time. That is, when condensing from gaseous carbon and forming solid carbon, it does not become black lead called stable phase, but fullerene generates.

[0005]Simultaneously with fullerene, at this time, it is known that carbon other than fullerene lives together as solvent insoluble matter. For example, Scanlon, J.C., and Ebert and L.B. are 97 Journal ofPhysical Chemistry. The result of having investigated carbon of the residue after this fullerene extraction by the X diffraction from 7138 pages in 7140-page 1993 is shown. According to the result, the fullerene extraction residue is supposed that the (002) (100), (101), (004), (110), and reflection of each (112) field are seen including benzene ring structure.

[0006]It is also known by the electrode for this graphite-electrode method that hollow fiber' carbon nanotube' of the diameter of several nanometers will carry out generation deposition. On the other hand, in 'Nature';355,333-335 (1992), Thomas Lenosky and others shows the structure by calculation that negative curved-surface carbon including a five-membered ring and seven membered-rings may exist theoretically. According to it, this carbon is if there is a possibility of having about 15A periodical structure, and having zeolite-like pore structure. Prediction that true specific gravity becomes in about 1.16g/cc is also shown.

[0007]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]However, this negative curved-surface carbon is not yet discovered, although having different special physical properties from conventional carbon is expected very much.

[0008]

[Means for Solving the Problem]This invention persons thought [whether it is generable in metastable carbon particles other than black lead which includes a part of negative curved-surface carbon thru/or its structure, or fullerene making gaseous carbon condense under a suitable cooling rate under a suitable condition, and], and have advanced examination. As a result, in output in a method of once evaporating a carbon particle and re-depositing solid carbon after that by thermal plasma, it discovered that a unique carbon particle which was not conventionally known depending on a generation condition was obtained, and this invention was reached.

[0009]Namely, this invention aims at offer of metastable carbon particles other than black lead which includes a part of negative curved-surface carbon thru/or its structure, or fullerene further for the purpose of offer of new carbon particles which hardly have black lead structure. An arithmetic mean diameter of projection particles by which a deer is carried out and a gist of this invention is observed with a transmission electron microscope is 30 nm to 500 nm, It consists in a carbon particle, wherein a value of true specific gravity by a liquid displacement

method is 1.7g/cc from 1.0 and specific surface area measured by a nitrogen absorption method is $2000\text{m}^2/\text{g}$ from 200.

[0010] Hereafter, this invention is explained more to details. the main constitution element of a carbon particle of this invention is carbon -- the other element -- less than 10 mol % -- desirable -- Less than 5 mol % and a thing which is less than 1 mol % still more preferably are pointed out. That pitch diameter of this particle is 30 to 500 nm, and many have that pitch diameter in the range of 50 to 300 nm, True specific gravity is 1.7g/cc from 1.0 small, since many are in the range of 1.7g/cc from 1.4 and also it has micropore, the specific surface area is $2000\text{m}^2/\text{g}$ from 200, and the many are the things of 200 to $600\text{-m}^2/\text{g}$.

[0011] Specific surface area is measured by a nitrogen absorption method. In an X diffraction, as for an among these still more specific thing, a lattice spacing d value has a peak in 25Å from 10. A lattice spacing d value is expressed with a following formula here.

[0012]

[Equation 1] $D = \lambda / 2 \sin \theta$ λ : X-rays Wavelength θ : Bragg angle [0013] The curve produced by smoothing the measured value of an X diffraction was differentiated, the maximal value was detected, and the bragg angle at this time was made into the peak position. About the peak position, it did not become final and conclusive as a peak, but what is usually considered to be the noise origin at the time of measurement by three measurement chose only that it can be considered that is an essential peak, and was become final and conclusive. Since the background had a random orientation ingredient, peak intensity was computed except for this. In accordance with the multiplex peak resolution method, peak resolution was specifically performed for the smoothed above-mentioned X diffraction curve, and the baseline was decided, and the difference in the peak position of this baseline and survey intensity was made into peak intensity.

[0014] The above-mentioned data analysis performed measurement of the X diffraction using attached application software using Rigaku Corp. RINT 1000. In addition to the above-mentioned feature, the thing of as [whose fine-pores capacity of 10Å or less is not less than 10% of 70% or less with a fine-pores capacity of 300Å or less] is also found out. At this time, many things are not less than 20% of 50% or less.

[0015] This fine-pores capacity is computed by the Kranston-Inkley method and the Dubinin method in a nitrogen absorption method. The particles of this invention have a low true-specific-gravity value as above-mentioned. Usually, in carbon black, true specific gravity is not less than 1.75g/cc, and exceeds cc in 1.8g /also by activated carbon. Since the fine-pores capacity of the carbon particle of a raw material is increased as a process of activated carbon, it gasifies selectively with a steam or carbon dioxide (activation), Although making fine pores generate is usually performed, it is said that there is a portion to gasify in the portion with high reactivity into which structure was confused at this time, and it is, it becomes a form where it

leaves the black lead structure of coal-for-coke-making matter as a result, and a true-specific-gravity value becomes higher than the original particles, and the case where cc is exceeded in 2.0g /can see it well.

[0016]However, it can be said that particles discovered this time possess very unique physical properties of having micropore in spite of omitting activation operation, and having the structure (or negative curved-surface carbon structure) moreover confused. And if what has about 15Å periodical structure is found out by X diffraction in particles discovered this time and they take into consideration that the true specific gravity is unusually small, including fine pores of 10Å or less, a negative curved-surface carbon structure currently predicted theoretically -- all-out -- coming out -- carry out for there being nothing -- I think that containing is possible enough. A small thing is rather shown from C_{60} by above-mentioned theoretical prediction, and by it, generation energy of negative curved-surface carbon will be considered [that it is generable and] industrially enough, if even a process of generation is chosen.

[0017]Even if there is black lead structure, it is slight. [of carbon which we discovered] Since it solidified before black lead which is a stable phase fully progressed, since the cooling rate at the time of solid carbon condensing was quick, and it was taken out from gaseous carbon in the so-called form of a metastable phase, this is considered. For example under a suitable condition, the above-mentioned carbon particle evaporates a carbon particle in radio-frequency-heat plasma, re-deposits this, and is obtained by carrying out vacuum drying of this output after removing extractives with solvents, such as carbon bisulfide.

[0018]Explanation is added to below about this process. A generation process of particles of this invention will not be limited especially if a process in which evaporate carbon and it is re-deposited is included, but although a heat plasma process which can process a raw material industrially continuously and in large quantities is preferred, the number of them is one. Since gaseous carbon can also generate combustion of aromatic hydrocarbon etc., and a pyrolysis depending on evaporation by graphite-electrode discharge or high frequency induction heating of solid carbon, evaporation of a carbon target by laser, or conditions, it is available.

[0019]Working medium of thermal plasma for making particles of this invention generate has preferred rare gas, such as Ar, helium, Xe, and Ne, and in order that reactive gas, such as H_2 and O_2 , may form black lead structure into generation particles or may affect physical properties, it is not preferred. A pressure in thermal plasma is 200 or more torr, and it is [way] desirable for evaporation of coal-for-coke-making matter, and it maintains thermal plasma, and RF generator input control power evaporated in sufficient coal-for-coke-making matter is required for it, for example, a not less than 5-kW input has preferred oscillating frequency in 4 MHz. As for raw material concentration to introduce, it is desirable that it is high concentration so that a certain amount of degree of supersaturation may be attained so that a particle re-

deposit after evaporation of a raw material may be performed as much as possible by a nonequilibrium state, and a maximum of raw material concentration becomes settled naturally with calorific capacity of the latent heat of vaporization and plasma gas, and the plasma minimum maintenance electric power. As for a carbon particle of a raw material, what has many carbon contents is preferred. In output, black lead structure remains that a size of particles is a size over 100 micrometers. Then, what distributed carbon black with many carbon contents in an air current especially is preferred.

[0020]It is fundamentally insoluble to an organic solvent in particles of this invention.

Therefore, an ingredient meltable to an organic solvent must be removed from the above-mentioned thermal plasma output. Then, aromatic hydrocarbon, such as carbon bisulfide or benzene, toluene, and xylene, Halogenated aromatic hydrocarbon, such as chlorobenzene, quinoline, pyridine, **** removing a nonpolar organic matter and removing polycyclic aromatic etc. with halogenated hydrocarbon, such as alcohols, such as ketone, such as ether, such as diethylether, and acetone, ethanol, and methanol, and chloroform, is performed. An extraction solvent can perform this process by a Soxhlet method etc.

[0021]If solubility of organic matters, such as fullerene of an extraction solvent, is small with a natural thing, it is hard to say that removal of an organic matter was fully completed, therefore especially a thing that has high solubility, such as carbon bisulfide, quinoline, pyridine, is preferred at this process. When using such a solvent, and especially the boiling point of a solvent is high, in a solvent removal process by desiccation, setting up time for a long time is highly performed [pressure] as a matter of course low in temperature.

[0022]instead of [of this process] -- or -- in addition, it is a method also with effective not less than 400 ** thing which it heat-treats more preferably at not less than 600 ** the temperature of 1500 ** or less, and is done for the sublimation removal of 1800 ** or less of the organic matter ingredients in rare gas thru/or nitrogen gas, such as Ar, helium, Xe, and Ne. In the case of 1500 ** or less, with a siliconit furnace more specifically again in the case of not less than 1500 ** 1800 ** or less, With a KERAMAKKUSU furnace thru/or a Tammann electric furnace, an elevated temperature is acquired and precursor powder is put in in this furnace at graphite crucible, and by a flow of 10 to 1000 ml/min, the above-mentioned gas is introduced and it usually processes about 30 minutes from 10 minutes. Although these gas mass flows and processing time change with a charge of a raw material, shape of crucible, and temperature, since it can know by measuring loss on heating up to 800 ** in inactive gas, such as Ar, the existence of quantity of a residual organic matter can choose relevant conditions by trial and error.

[0023]It is possible to usually contact such output in single gas of a steam and each carbon dioxide or mixed gas (activation gas) under ordinary pressure below not less than 600 ** 1500 **, and to newly provide fine pores, and it is possible to obtain a substance of a generic claim

of this patent. At this time, this activation gas can also be diluted and used for suitable concentration up to about 10% with rare gas, such as nitrogen or Ar, helium, Xe, and Ne.

[0024]Or even if it newly provides fine pores by heating after impregnating with alkaline aqueous solutions, such as a potassium hydrate, a substance of this claim can be obtained similarly. It is the same also by a method of impregnating with phosphoric acid and heating it as other activation methods.

[0025]

[Function]The above-mentioned new carbon particles are particles to which the value of the true specific gravity measured by the liquid phase substitution method has the micropore which is 1.0g/cc to 1.7g/cc and which hardly have black lead structure. According to such a feature, this particle can be ****(ed) for broad uses, such as a rechargeable battery, an electric double layer type capacitor, catalyst support, gas adsorption material, a decolorant, deodorization material, addition-of-conductivity material, a coloring matter, a reinforcing member, and a reducing material for ceramic manufacture, and it can be said that it has great industrial value.

[0026]

[Example]Hereafter, although an example explains this invention still in detail, this invention is not limited by the following example unless the gist is exceeded.

In the thermal plasma generator shown in example 1 drawing 1, input control power was made into DC arc 1 with 5 kW, and used it as the high frequency arc 2 with 24 kW (4 MHz). Plasma gas was introduced, after carrying out vacuum suction of the reaction apparatus with the oil sealed rotary pump to 0.1torr beforehand and checking that the amount of air leaks into a system is 0.1 cc/min. Plasma pressure was set to 760torr. Using Ar as plasma gas, 4 NI/min and high frequency were used from the gas inlet 3 for DC arcs, and by the turning stream, Ar was premixed for Ar, 14 NI/min was radially premixed for 12 NI/min and helium from the 26 NI/min gas inlet 4, and it introduced from the gas inlet 6, respectively.

[0027]As a carbonaceous raw material, carbon black (Mitsubishi Kasei Corp. make #4000 B) is accompanied to Ar air current (from 5 in drawing 1 to introduction) of 10 NI/min from a feeder (11 in drawing 1), The particles which exceed 100 micrometers from the small tube of 2 mmphi by a gravity sizer (17 in drawing 1) after collision distribution to a downstream metal plate in a dispersion machine (10 in drawing 1) were removed, and it introduced in the plasma device by 0.45 g/min.

[0028]When the particle diameter of the suspended particle which exists in this gas was measured based on JIS K-0302-1989, it turned out that the particles below 10 micrometers are contained 75%. Output collected caught parts with a downstream part for chamber (12 in drawing 1) wall adhesion and filter (13 in drawing 1) installed further downstream. In order to remove the organic matter (mainly fullerene) in this output, the Soxhlet extraction was carried out with carbon bisulfide, vacuum drying of the solid content of an extraction residue was

carried out at 150 °C under the pressure of 1 torr for 10 hours, and the objective product was acquired.

[0029]When the structure of the acquired output is investigated by the X diffraction by Cu K-alpha rays, as it is shown in drawing 2, there is little 002 reflection (2 theta is about 26 degrees) of black lead, and it is 2 theta. The broadcloth peak was accepted about (a lattice spacing d value is about 15Å) 6 times. The specific surface area measured by the nitrogen absorption method was 330m²/g. At this time, the fine-pores capacity of 10Å or less was 43% with a fine-pores capacity of 300Å or less, and was about 0.09 cc/g.

[0030]When this particle was observed with the transmission electron microscope, as shown in drawing 3, the particle with a particle diameter of 50 to 200 nm was condensing, and it turned out that the arithmetic mean diameter of that projection particle is 100 nm. When true-specific-gravity measurement by a liquid displacement method using n-butyl alcohol was performed, it turned out that this particle is the true specific gravity of about 1.49g/cc.

[0031]Seishin Enterprise auto true DENSA MAT-5000 was used for true-specific-gravity measurement. They are all, when the quantity and the kind of the gas emitted when this particle is put in in the vacuum housing made from alumina and it heats in 1500 °C after deaerating to 0.1 or less torr for 30 minutes were investigated and the quantity of oxygen and hydrogen which are contained in this particle was investigated. It turned out that it is less than 0.1 mol %.

[0032]Using the same raw material as the same device as example 2 Example 1, made the speed of supply of the raw material into 0.19 g/min, and plasma pressure was set to 500torr, and also the same experiment as an example was conducted, and output was acquired. These was collected, a Soxhlet extraction and vacuum drying were performed like Example 1, and the objective product was acquired.

[0033]When the structure of the acquired output was investigated by the X diffraction by Cu K-alpha rays, as shown in drawing 4, there was little 002 reflection (2 theta is about 26 degrees) of black lead, and the broadcloth peak was accepted for 2 theta about (the lattice spacing d is about 15Å) 6 times. The specific surface area measured by the nitrogen absorption method was 300m²/g. At this time, it is the fine-pores capacity of 10Å or less. It was about 36% with a fine-pores capacity of 300Å or less, and they were about 0.09 cc/g.

[0034]When this particle was observed with the transmission electron microscope, it turned out that the particle with a particle diameter of 50 to 200 nm is condensing, and the arithmetic mean diameter of that projection particle was 80 nm. When true-specific-gravity measurement by a liquid displacement method using n-butyl alcohol was performed, it turned out that this particle is the true specific gravity of about 1.55g/cc.

The arithmetic mean diameter of the projection particles by which Ketjen Black EC by comparative example 1 lion Akzo is observed with a transmission electron microscope is about

36 nm, and specific surface area is $960\text{m}^2/\text{g}$. However, true specific gravity It was 2.0 g/cc. In the X diffraction by Cu K-alpha rays, a peak was not observed for 2 theta in the low angle side of 20 degrees or less at all (drawing 5).

[0035]

[Effect of the Invention]The new carbon particle of this invention can be applied to broad uses, such as electrode materials, such as an electrical double layer capacitor and a rechargeable battery, or catalyst support, and gas adsorption material, and provides great industrial profits.

[Translation done.]

* NOTICES *

JP0 and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1]It is a mimetic diagram of the hybrid plasma reactor used for this invention examples 1 and 2.

[Drawing 2]It is an X diffraction figure of the output acquired in Example 1.

[Drawing 3]It is the photograph which showed the particulate structure of the output acquired in Example 1.

[Drawing 4]It is an X diffraction figure of the output acquired in Example 2.

[Drawing 5]It is an X diffraction figure of the output acquired by the comparative example 1.

[Description of Notations]

1 [-- A cooling water introduction pipe, 9 / -- A cooling water drainage pipe, 10 / -- A dispersion machine, 11 / -- Particle feeder] -- The power supply for DC arcs, 2 -- The coil for high frequency arcs, 3, 4, 5, 6, 7 -- A gas inlet, 8
12 [-- An oil rotary pump, 17 / -- Gravitational classifier] -- A chamber, 13 -- A bag filter, 14, 15 -- A valve, 16

[Translation done.]

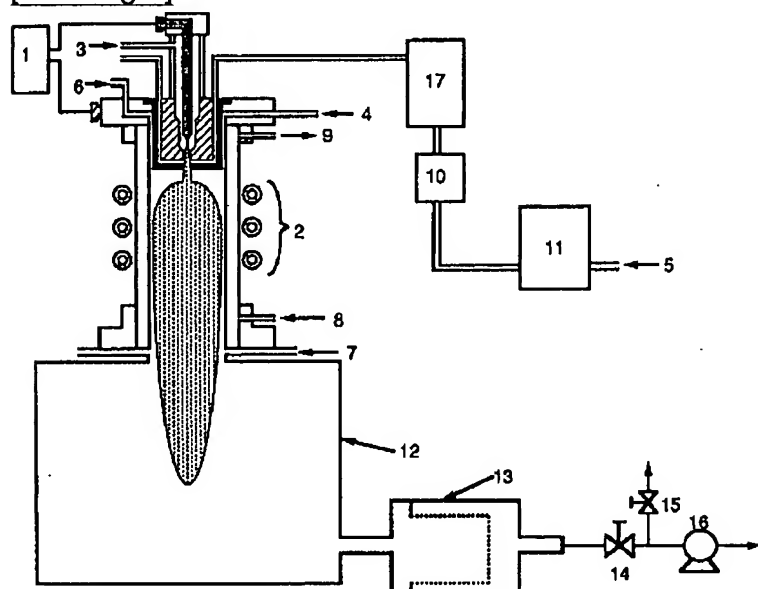
* NOTICES *

JP0 and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

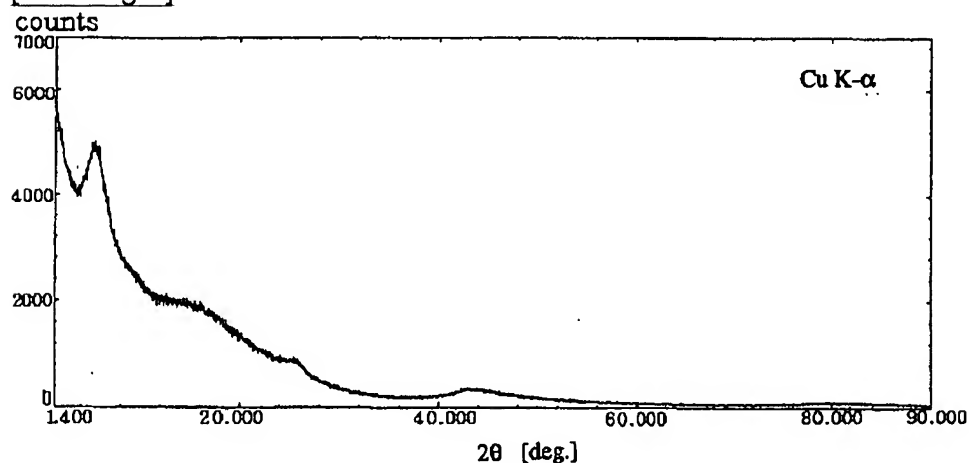
- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DRAWINGS

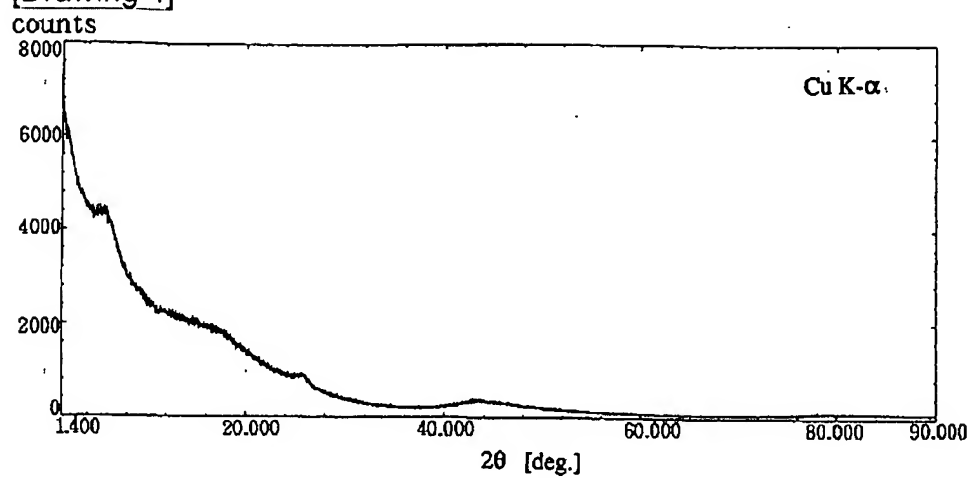
[Drawing 1]



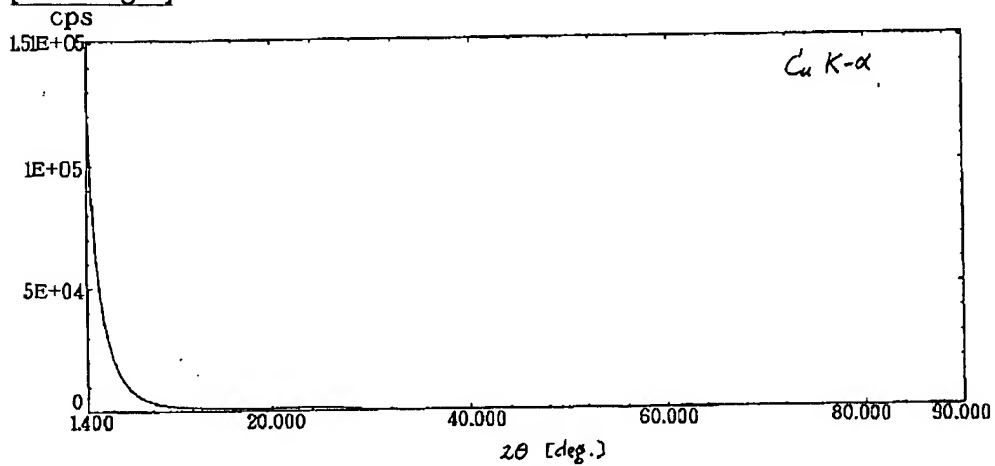
[Drawing 2]



[Drawing 4]

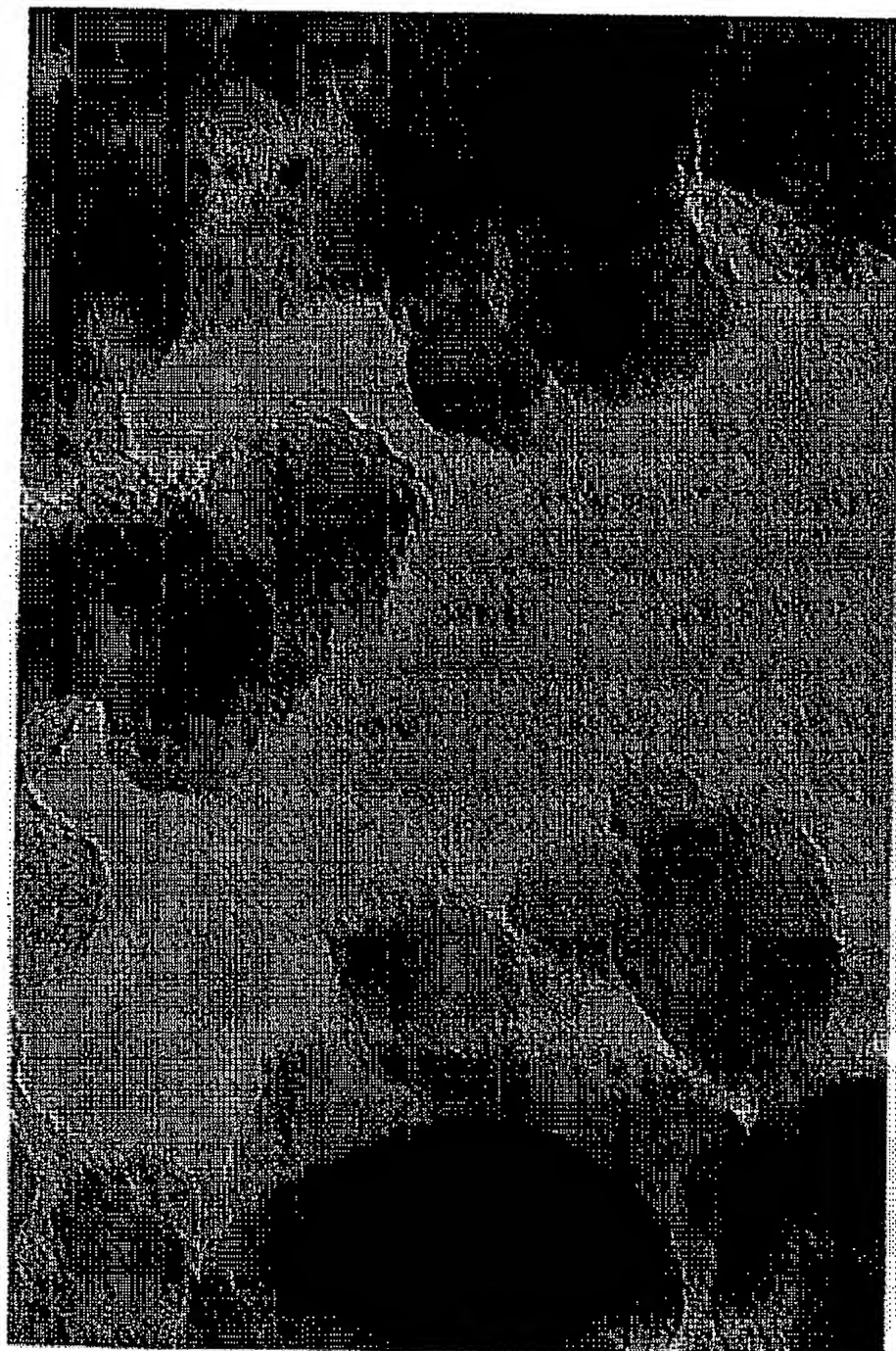


[Drawing 5]



[Drawing 3]

標記代用写真



50nm

写真

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-267618

(43) 公開日 平成7年(1995)10月17日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 1 B 31/02	1 0 1 B			

審査請求 未請求 請求項の数4 F D (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平6-76599

(22) 出願日 平成6年(1994)3月23日

(71) 出願人 000005968

三菱化学株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72) 発明者 吉江 建一

神奈川県横浜市緑区鴨志田町1000番地 三

菱化成株式会社総合研究所内

(72) 発明者 粕谷 重明

神奈川県横浜市緑区鴨志田町1000番地 三

菱化成株式会社総合研究所内

(74) 代理人 弁理士 長谷川 曉司

(54) 【発明の名称】 新規な炭素微粒子

(57) 【要約】

【目的】 液相置換法によって測定された真比重の値が1.0g/ccから1.7g/ccである、微細孔を有する殆ど黒鉛構造を有しない新規な炭素微粒子を提供する。

【構成】 透過型電子顕微鏡で観察される投影粒子の算術平均径が30nmから500nmであり、液体置換法による真比重の値が1.0から1.7g/ccであり、窒素吸着法で測定れる比表面積が200から2000m²/gであり、かつ、X線回折パターンにおいて、子面間隔d値が10から25Åであるピークを有することを特徴とする炭素粒子。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 透過型電子顕微鏡で観察される投影粒子の算術平均径が30nmから500nmであり、液体置換法による真比重の値が1.0から1.7g/ccであり、かつ窒素吸着法で測定される比表面積が200から2000m²/gであることを特徴とする炭素粒子。

【請求項2】 請求項1の炭素粒子であって、X線回折パターンにおいて、格子面間隔d値が10から25Åであるピークを有することを特徴とする炭素粒子。

【請求項3】 請求項2の炭素粒子であって、X線回折で定義される黒鉛の(002)面間距離d₀₀₂のピーク強度が格子面間隔d値が10から25Å相当に現れるピーク強度以下であることを特徴とする炭素粒子。

【請求項4】 請求項3の炭素粒子であって、10Å以下の細孔容量が300Å以下の細孔容量の10%以上70%以下であることを特徴とする炭素粒子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、新規な炭素粒子に関するものである。より詳しくは、二次電池、電気二重層型キャパシター、触媒担体、ガス吸着材、クロマト分離剤、脱色剤、脱臭材、導電性付与材、着色材、補強材、セラミックス製造用還元材、など幅広い用途に好適な新規な殆ど黒鉛構造を有しない炭素粒子に関するものである。

【0002】

【従来の技術】炭素粒子としては、気相から生成する燃焼火炎のすすやこれを工業的に制御して生産されるカーボンブラック、および、石炭や重質油などを高温下還元雰囲気中で加熱処理して得られるコークス等を粉碎したもの、あるいは粉状活性炭、更には、液相のピッチメソフェーズを加熱炭化して得られる、メソカーボンマイクロビーズなどがある。

【0003】これらの殆どは、黒鉛の昇華点と言われる3800K以下の温度で生成し、多かれ少なかれ黒鉛構造、即ち有る程度の環数の縮合六員環構造を有している。これは、原料が加熱されていく過程で、脱水素や脱酸素によって、縮合六員環構造が生長し、いわゆる多環芳香族が前駆体として形成され、安定相である黒鉛を生成する方向に反応が進んでいくことによると考えられる。

【0004】一方、3800K以上の高温下で炭素を蒸発させ、再析出させることによって、C₆₀などの球殻状炭素クラスター即ちフラーレンが生成することが、近年明らかになった(Kratschmer, W., Lamb, L.D., Fostiropoulos, K., and Huffman, D.R.; Nature, 347, 354-358(1990))。即ち、黒鉛棒を電極として、100torr程度の希ガス雰囲気中で放電させて、黒鉛を蒸発させ、この時生成するすすにフラーレンが存在する。つまりガス状の炭素から凝縮して固体炭素を形成するとき、安定相といわれる黒鉛にはならず、フラーレンが生成するのである。

【0005】この時、フラーレンと同時に、フラーレン以外の炭素が溶剤不溶分として共存することは知られている。例えば、Scanlon, J.C. と Ebert, L.B. は Journal of Physical Chemistry 97巻 7138ページから7140ページ1993年に、このフラーレン抽出後の残さの炭素をX線回折で調べた結果を示している。その結果によれば、フラーレン抽出残さは、ベンゼン環構造を含み、その(002)、(100)、(101)、(004)、(110)、(112)各面の反射が見られるとされている。

【0006】この黒鉛電極法では、電極に数nm径の中空繊維「カーボンナノチューブ」が生成堆積する事も知られている。一方、'Nature'; 355, 333-335(1992)において、Thomas Lenoskyらは、5員環と7員環をふくむ曲面炭素が理論的には存在し得るとして計算によって、その構造を示している。それによれば、この炭素は、15Å程度の周期構造を有し、かつゼオライト状の細孔構造を有している可能性が有るとのことである。また真比重は1.16g/cc程度になるとの予測も示されている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、この負曲面炭素は、従来の炭素とは異なる特殊な物性を有することは大いに期待されているが、いまだ発見されていない。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、負曲面炭素乃至その構造の一部を含むような、黒鉛やフラーレン以外の準安定な炭素微粒子がガス状炭素を適当な条件下において適当な冷却速度下で凝縮させると生成可能ではないかと考え、検討を進めてきた。その結果、熱プラズマによって炭素粒子を一旦蒸発させその後固体炭素を再析出させるという方法での生成物の中で、生成条件によっては従来知られていなかった特異な炭素粒子が得られることを発見し、本発明に到達した。

【0009】即ち本発明は、殆ど黒鉛構造を有しない新規な炭素微粒子の提供を目的としたものであり、更には、負曲面炭素乃至その構造の一部を含むような、黒鉛やフラーレン以外の準安定な炭素微粒子の提供を目的としたものである。しかし本発明の要旨は、透過型電子顕微鏡で観察される投影粒子の算術平均径が30nmから500nmであり、液体置換法による真比重の値が1.0から1.7g/ccであり、かつ窒素吸着法で測定される比表面積が200から2000m²/gであることを特徴とする炭素粒子に存する。

【0010】以下、本発明をより詳細に説明する。本発明の炭素粒子は、その主構成元素が炭素であり、それ以外の元素が10モル%以下、好ましくは5モル%以下、更に好ましくは1モル%以下であるようなものを指す。この粒子は、その平均径が30から500nmであって、多くはその平均径が50から300nmの範囲にあり、真比重は小さく1.0から1.7g/ccであって、多くは1.4から1.7g/ccの

範囲にあり、更に微細孔を有するためその比表面積が200から2000m²/gであって、その多くは200から600m²/gのものである。

【0011】比表面積は窒素吸着法によって測定される。これらの内更に特異的なものは、X線回折において格子面間隔d値が10から25Å相当にピークを有している。ここで格子面間隔d値は次式で表される。

【0012】

【数1】 $d = \lambda / 2 \sin \theta$ λ : X線 波長

θ : ブラッグ角

【0013】X線回折の測定値を平滑化して得られる曲線を微分して極大値を検出し、この時のブラッグ角をピーク位置とした。ピーク位置については、通常3回の測定で測定時の雑音由来と考えられるものはピークとして確定せず、本質的なピークと見なせるものだけを選び確定した。ピーク強度は、バックグラウンドにランダム配向成分があるので、これを除いて算出した。具体的には、上述の平滑化したX線回折曲線を多重ピーク分離法に従ってピーク分離を行うと共にベースラインを決め、このベースラインと実測強度のピーク位置での差をピーク強度とした。

【0014】なお、X線回折の測定は理学電機(株) RINT 1000を用い、上記のデーター解析は付属の応用ソフトウェアを用いて行った。上記の特徴に加え、10Å以下の細孔容量が300Å以下の細孔容量の10%以上70%以下であるようなものも見いだされている。この時、多くのものは20%以上50%以下である。

【0015】この細孔容量は窒素吸着法において、Kranston-Inkley法及びDubinin法によって算出されるものである。本発明の粒子は前述の通り低い真比重値を有する。通常カーボンブラックでは真比重は1.75g/cc以上であり、活性炭でも1.8g/ccを越える。活性炭の製法として、原料の炭素粒子の細孔容量を増すため、水蒸気や二酸化炭素で部分的にガス化して(賦活)、細孔を生成させることは通常行われるがこの時、ガス化する部分は反応性の高い、構造の乱れた部分で有ると言われおり、結果として原料炭素の黒鉛構造を残すかたちになり、真比重値は元の粒子より高くなり、2.0g/ccを越える場合がよく見受けられる。

【0016】しかし、今回発見された粒子は、賦活操作を行っていないにも関わらず微細孔を有し、しかも乱れた構造(乃至負曲面炭素構造)を有するという極めて特異な物性を具備していると言える。しかも、今回発見した粒子のなかにはX線回折によって15Å程度の周期構造を有するものが見いだされており、それらが10Å以下の細孔を含みかつその真比重が異常に小さいことを考慮すると、理論的に予測されている負曲面炭素構造を全面的にではないにしても、含有していることは充分有り得ると考える。上述の理論予測では、負曲面炭素の生成エネルギーはC₆₀よりむしろ小さいことが示されており、生成

のプロセスさえ選べば十分に工業的に生成可能であると考えられる。

【0017】我々の発見した炭素は、黒鉛構造はあっても僅かである。これは、ガス状炭素から、固体炭素が凝縮する際の冷却速度が速いため、安定相である黒鉛が十分に発達しない内に固化し、いわゆる準安定相の形で取り出されたためと考えられる。上記の炭素粒子は、たとえば適当な条件下において、高周波熱プラズマ中で炭素粒子を蒸発させこれを再析出させ、この生成物を二硫化炭素などの溶剤で可溶分を除去後、真空乾燥する事によって得られる。

【0018】この製法について以下に説明を加える。本発明の粒子の生成プロセスは炭素を蒸発させ、再析出させる過程が含まれていれば特に限定されないが、工業的には連続的にかつ大量に原料を処理できる熱プラズマプロセスは好ましいものの一つである。また、黒鉛電極放電や固体炭素の高周波加熱による蒸発、レーザーによる炭素ターゲットの蒸発あるいは条件によっては芳香族炭化水素などの燃焼、熱分解などでもガス状炭素が生成できるので利用可能である。

【0019】本発明の粒子を生成させるための熱プラズマの作動ガスはAr, He, Xe, Neなどの希ガスが好ましく、H₂, O₂など反応性ガスは生成粒子の中に黒鉛構造を形成したり、物性に影響を及ぼすため好ましくない。熱プラズマ内の圧力は200torr以上であるほうが原料炭素の蒸発にとって好ましく、また、熱プラズマを維持し十分な原料炭素を蒸発させられるだけの高周波電源入力パワーが必要であり、たとえば発振周波数が4MHzにおいては5KW以上の入力为好ましい。導入する原料濃度は、原料の蒸発後の粒子再析出ができるだけ非平衡状態で行われるようにある程度の過飽和度が達成されるべく高濃度であることが望ましく、また原料濃度の上限は、蒸発潜熱とプラズマガスの熱容量及びプラズマ最小維持電力によっておのずと定まる。原料の炭素粒子は炭素含有量の多いものが好ましい。また粒子の大きさは100μmを越える大きさであると、生成物中には黒鉛構造が残存する。そこで特に、炭素含有量の多いカーボンブラックを気流中に分散させたものが好ましい。

【0020】本発明の粒子は基本的に有機溶媒に不溶である。従って、上記の熱プラズマ生成物から有機溶剤に可溶な成分を除去しなければならない。そこで、二硫化炭素或いは、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素、クロロベンゼン等のハロゲン化芳香族炭化水素、キノリン、ピリジン、などによって非極性有機物を、ジエチルエーテル等のエーテル類、アセトン等のケトン類、エタノール、メタノール等のアルコール類、クロロホルム等のハロゲン化炭化水素類、等によって多環芳香族などを除去することが行われる。この工程は、抽出溶剤によってソックスレー法などで行う事ができる。

【0021】当然のことながら、抽出溶剤のフラーレン

などの有機物の溶解度が小さいと充分に有機物の除去ができたとはいえず、従って、この工程では二硫化炭素やキノリン、ピリジン等溶解度の高いものが特に好適である。このような溶剤を用いる場合、特に溶剤の沸点が高い場合は、乾燥による溶剤除去工程においては、温度を高く、圧力を低く、時間を長く設定することは当然のこととして行われる。

【0022】この工程の代わりに、あるいは加えて、Ar, He, Xe, Ne等希ガスないし窒素ガス中で400℃以上1800℃以下、より好ましくは600℃以上1500℃以下の温度で熱処理を行い、有機物成分を昇華除去する事も有効な方法である。より具体的には、1500℃以下の場合にはシリコン坩堝によって、また1500℃以上1800℃以下の場合には、ケラマックス炉ないしタンマン炉によって高温を得、この炉内に黒鉛坩堝に原料粉を入れ、10から1000ml/minの流量で上記ガスを導入し、通常10分から30分程度処理を行う。なお、これらのガス流量、処理時間は、原料の仕込み量、坩堝の形状、温度によって異なるが、残存有機物の量の有無は、Arなどの不活性ガス中で、800℃までの加熱減量を測定する事によって知る事ができるので、適切な条件を選ぶ事が試行錯誤によって可能である。

【0023】これらの生成物を600℃以上1500℃以下で水蒸気、二酸化炭素それぞれの単独ガスあるいは混合したガス（賦活ガス）等と通常、常圧下で接触させて、新たに細孔を設けることは可能であり、本特許の請求範囲の物質を得ることは可能である。この時、この賦活ガスは、窒素或いはAr, He, Xe, Ne等の希ガスで10%程度までの適当な濃度に希釈して用いることも可能である。

【0024】あるいは、水酸化カリウム等のアルカリ水溶液を含浸させたのち加熱することによって新たに細孔を設けても同様に本特許請求範囲の物質を得ることができる。その他の賦活方法として磷酸を含浸させて加熱する方法でも同様である。

【0025】

【作用】上記の新規な炭素粒子は、液相置換法によって測定された真比重の値が1.0g/ccから1.7g/ccである微細孔を有する殆ど黒鉛構造を有しない粒子である。このような特徴によって、この粒子は二次電池、電気二重層型キャパシター、触媒担体、ガス吸着材、脱色剤、脱臭材、導電性付与材、着色材、補強材、セラミックス製造用還元材、など幅広い用途に適要でき、多大な工業的価値を有しているといえる。

【0026】

【実施例】以下、本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明はその要旨を越えない限り、下記実施例により限定されるものではない。

実施例1

図1に示す熱プラズマ発生装置において入力パワーはDCアーク1に5KW、高周波アーク2に24KW(4MHz)とし

た。反応装置は予め0.1torrまで油回転ポンプにて真空引きし、かつ系内への空気リーク量が0.1cc/minであることを確認した後、プラズマガスを導入した。プラズマ圧力は、760torrとした。プラズマガスとしてはArを用い、DCアーク用にガス導入口3から4NI/min、高周波用として、旋回流でArを26NI/minガス導入口4から、半径方向にArを12NI/min及びHeを14NI/minを予混合して、ガス導入口6からそれぞれ導入した。

【0027】炭素質原料としては、カーボンブラック（三菱化成（株）製#4000[®]）をフィーダー（図1中の11）から10NI/minのAr気流（図1中の5から導入）に同伴し、分散機（図1中の10）において2mmφの細管から下流の金属板に衝突分散後、重力分級器（図1中の17）で100μmを越える粒子を除去し0.45g/minでプラズマ装置内に導入した。

【0028】このガス中に存在する浮遊粒子の粒径をJIS K-0302-1989に基づいて測定したところ、10μm未満の粒子が75%含まれることが分かった。生成物は下流のチャンバー（図1中の12）壁付着分及び更に下流に設置したフィルター（図1中の13）で捕集分を回収した。この生成物中の有機質（主としてフラーレン類）を除くため二硫化炭素にてソックスレー抽出し、抽出残さの固形分を1torrの圧力下、150℃で10時間真空乾燥して目的生成物を得た。

【0029】得られた生成物の構造を、Cu K-α線によるX線回折で調べたところ、図2に示すように、黒鉛の002反射（2θが約26度）は少なく、また、2θが6度付近（格子面間隔d値が約15Å）にブロードなピークが認められた。窒素吸着法で測定した比表面積は330m²/gであった。この時、10Å以下の細孔容量は300Å以下の細孔容量の43%であって、約0.09cc/gであった。

【0030】透過型電子顕微鏡でこの粒子を観察したところ、図3に示すように、50nmから200nmの粒径の粒子が凝集しておりその投影粒子の算術平均径は100nmであることが分かった。n-ブチルアルコールを用いた、液体置換法による真比重測定を行ったところこの粒子は約1.49g/ccの真比重であることが分かった。

【0031】なお、真比重測定にはセイシン企業（株）製オートウルルンデンサーMAT-5000を用いた。更に、アルミナ製真空容器内にこの粒子を入れて0.1torr以下にまで脱気後、1500℃において30分加熱した際発生するガスの量と種類を調べて、この粒子に含まれる、酸素、水素の量を調べたところ、いずれも0.1モル%以下であることが分かった。

【0032】実施例2

実施例1と同様の装置と同様の原料を用いて、原料の供給速度を0.19g/min、プラズマ圧力を500torrとした他は実施例1と同様の試験を行い、生成物を得た。これを回収して、実施例1と同様にソックスレー抽出、真空乾燥を行って目的生成物を得た。

【0033】得られた生成物の構造を、Cu K- α 線によるX線回折で調べたところ、図4に示すように、黒鉛の002反射（ 2θ が約26度）は少なく、また、 2θ が6度付近（格子面間隔 d が約15Å）にブロードなピークが認められた。窒素吸着法で測定した比表面積は300m²/gであった。この時、10Å以下の細孔容量は300Å以下の細孔容量の約36%であり約0.09cc/gであった。

【0034】透過型電子顕微鏡でこの粒子を観察したところ、50nmから200nmの粒径の粒子が凝集していることが分かり、その投影粒子の算術平均径は80nmであった。n-ブチルアルコールを用いた、液体置換法による真比重測定を行ったところこの粒子は約1.55g/ccの真比重であることが分かった。

比較例1

ライオンアクソ社製Ketjen Black ECは透過型電子顕微鏡で観察される投影粒子の算術平均径が約36nmであり、比表面積は960m²/gである。しかし真比重は2.0 g/ccであった。またCu K- α 線によるX線回折では、 2θ が20度以下の低角側には全くピークが認められなかった（図5）。

【0035】

【発明の効果】本発明の新規炭素粒子は、電気二重層キ

ャパシターや二次電池などの電極材料あるいは触媒担体、ガス吸着材など幅広い用途に応用でき、多大な工業的利益を提供するものである。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明実施例1、2に用いたハイブリッドプラズマ反応装置の模式図である。

【図2】実施例1で得られた生成物のX線回折図である。

【図3】実施例1で得られた生成物の粒子構造を示した写真である。

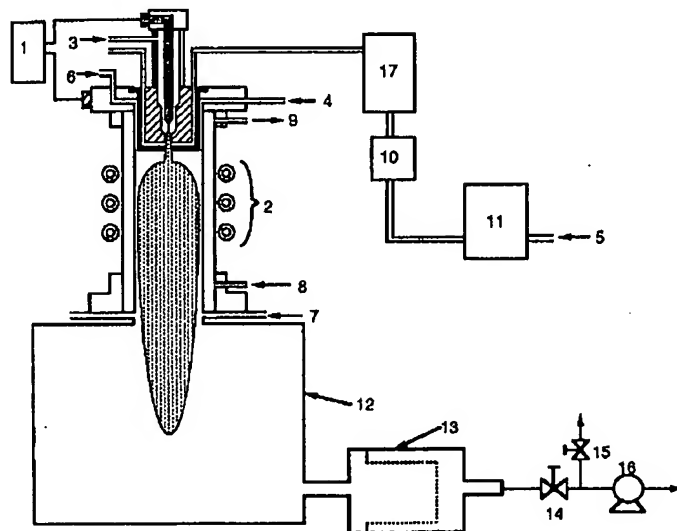
【図4】実施例2で得られた生成物のX線回折図である。

【図5】比較例1で得られた生成物のX線回折図である。

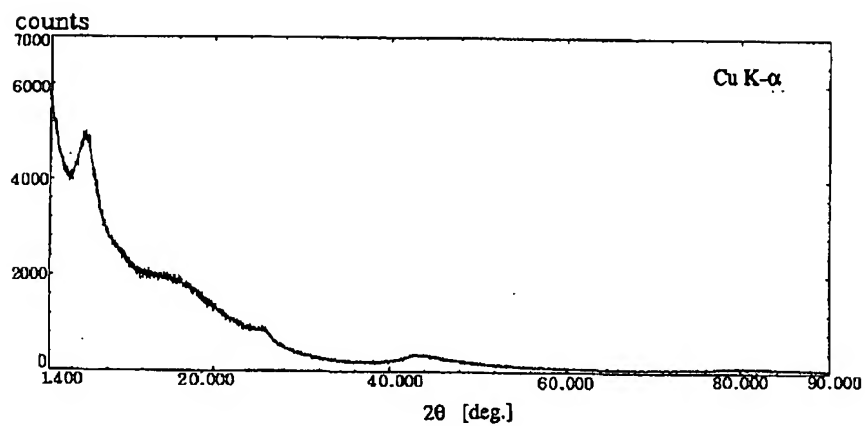
【符号の説明】

1…DCアーク用電源、2…高周波アーク用コイル、3、4、5、6、7…ガス導入口、8…冷却水導入口、9…冷却水排水管、10…分散機、11…粒子供給機、12…チャンバー、13…バッグフィルター、14、15…バルブ、16…オイルロータリーポンプ、17…重力分級機

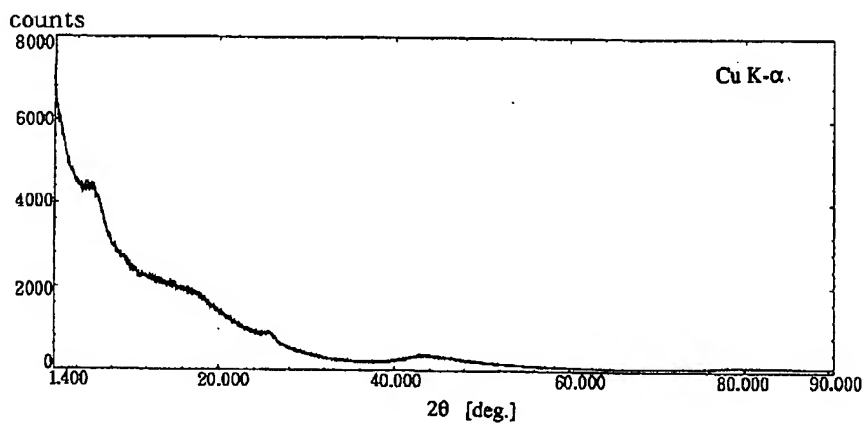
【図1】



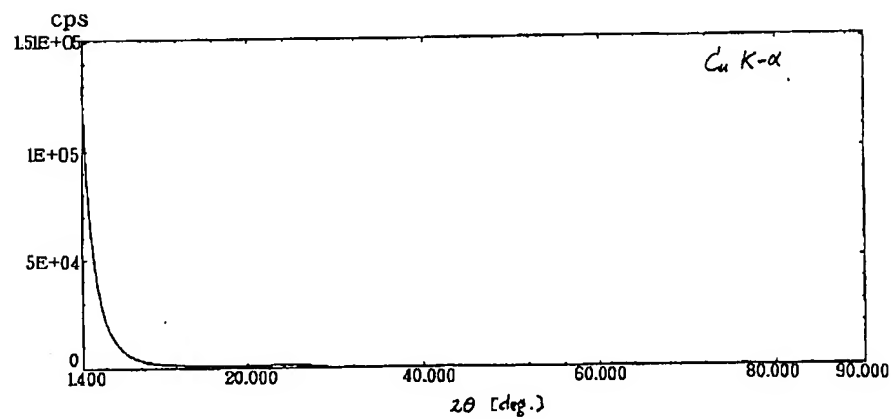
【図2】



【図4】

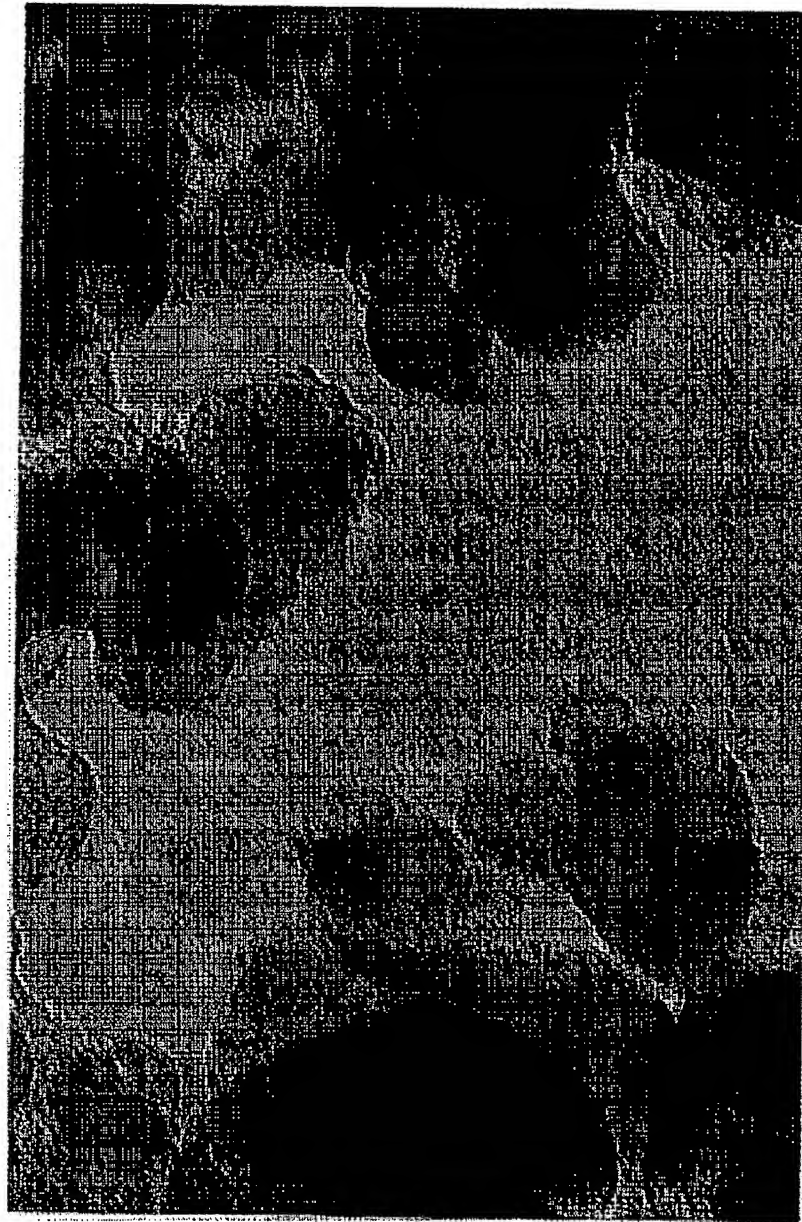


【図5】



【図3】

鋳造代用写真



50mm

写真